

AQUEOUS FLUORESCENT INK COMPOSITION

Patent number: JP2002188026
Publication date: 2002-07-05
Inventor: FURUYA TAKAHIRO; TAKAO NAGAYUKI
Applicant: HITACHI MAXELL
Classification:
- international: *B41J2/01; B41M5/00; C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00; C09D11/00; (IPC1-7): C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00*
- european:
Application number: JP20010303292 20010928
Priority number(s): JP20010303292 20010928; JP20000311226 20001011

Report a data error here

Abstract of JP2002188026

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous fluorescent ink composition friendly to the global environment and realizing excellent fixity onto impermeable printing media such as plastic films without using such a device as an ultraviolet irradiator or a heater and suitable for ink-jet printers applied to commodity distribution system using bar code management. **SOLUTION:** This aqueous fluorescent ink composition comprises a fluorescent coloring matter, a resin and a solvent composed of 30-95 wt.% water and 70-5 wt.% water-miscible solvent and also contains a fixing agent. This ink composition has <4 sec fixing time when printed to coat on a plastic film with 300-980 μ m printed dot diameter at 20-25 deg.C and 40-60% relative humidity using an ink-jet printer having 70 μ m nozzle diameter.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-188026

(P2002-188026A)

(43) 公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード*(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-303292(P2001-303292)

(22) 出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(31) 優先権主張番号 特願2000-311226(P2000-311226)

(32) 優先日 平成12年10月11日(2000.10.11)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000003810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 古谷 隆博

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 鷹尾 長幸

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74) 代理人 100079153

弁理士 桒▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性蛍光インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 紫外線照射装置や加熱装置などの装置を用いずに、プラスチックフィルムなどの非浸透性の被印字物に対して、すぐれた定着性を示す、とくにバーコード管理による物品分配システムに適用されるインクジェットプリンタ用として適した地球環境にやさしい水性蛍光インク組成物を提供する。

【解決手段】 蛍光色素、樹脂および水30～95重量%と水溶性溶剤70～5重量%とからなる溶媒を含有し、これにさらに定着付与剤を含ませて、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径70μmのインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に記録ドット径300～980μmで印刷塗布したときの定着時間が4秒以内である水性蛍光インク組成物。

(2) 002-188026 (P2002-188026A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光色素、樹脂および水30～95重量%と水溶性溶剤70～5重量%とからなる溶媒を含有し、これにさらに定着付与剤を含ませて、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、プラスチックフィルム上に膜厚が1～5μmの範囲内で塗布したときの定着時間が1～15秒となるようにしたことを特徴とする水性蛍光インク組成物。

【請求項2】 蛍光色素、樹脂および水30～95重量%と水溶性溶剤70～5重量%とからなる溶媒を含有し、これにさらに定着付与剤を含ませて、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径X〔μm〕のインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に印刷塗布したときの定着時間T〔秒〕が式(1)： $T \leq (X/12)$ の関係を満たすようにしたことを特徴とする水性蛍光インク組成物。

【請求項3】 温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径X〔μm〕のインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に印刷塗布したときの記録ドット径Y〔μm〕が式(2)： $Y \leq (X \times 14)$ の関係を満たす請求項2に記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項4】 温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径70μmのインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に記録ドット径300～980μmで印刷塗布したときの定着時間が4秒以内である請求項2または3に記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項5】 定着付与剤は、融点が20～250℃である請求項1～4のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項6】 定着付与剤は、水に対する溶解性が水溶性溶剤に対する溶解性より低い請求項1～5のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項7】 定着付与剤は、水に対する溶解性が0.1～60重量%、水溶性溶剤に対する溶解性が0.5～80重量%である請求項6に記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項8】 定着付与剤は、インク組成物中、0.5～10重量%である請求項1～7のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項9】 蛍光色素は、希土類元素を含む蛍光色素である請求項1～8のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項10】 樹脂は、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリエーテルまたはそれらの共重合体のうちの少なくとも1種である請求項1～9のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項11】 水溶性溶剤は、アルコール類、ケトン

類またはエーテル類のうちの少なくとも1種である請求項1～10のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項12】 水溶性溶剤は、沸点が100℃以下である請求項1～11のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項13】 水溶性溶剤は、炭素数3以下のアルコール類である請求項1～12のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項14】 溶媒以外の成分が、インク組成物中、5～10重量%である請求項1～13のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項15】 粘度が1～8cP、引火点が20℃以上である請求項1～14のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項16】 シリコン系またはフッ素系の表面処理剤のうちの少なくとも1種を含む請求項1～15のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【請求項17】 バーコード印刷し、コード管理による物品を分配するシステムに適用される高速印字に耐えるインクジェットプリンタ用である請求項1～16のいずれかに記載の水性蛍光インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、定着速度にすぐれる地球環境にやさしい水性蛍光インク組成物、とくにバーコード印刷し、コード管理による物品を分配するシステムに適用される高速印字に耐えるインクジェットプリンタ用の上記組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、蛍光材料の性質を利用したセキュリティ、ファクトリーオートメーション、物質の管理に使用される各種カードなど、様々なものの開発が盛んに行われている。蛍光材料を用いたインクでバーコードを印刷し、コード管理による区分けにより物品を分配するシステムを郵便物などに利用した例もみられる。

【0003】これらに使用する発光材料として、従来から発光中心としての希土類元素に低分子配位子を配位させた蛍光錯体を用いられ、インク化されている。たとえば、特開平8-239607号、特開平9-188835号、特開平11-279474号、特表平11-510213号などの各公報に開示されている。これらの蛍光錯体は、溶媒などの液体に染料として均一に溶解され、あるいは顔料として均一に分散され、インク化されている。

【0004】しかし、これらのインクは、溶媒に有機溶剤を使用しているため、大気汚染などの公害、有機溶剤中毒などの労働安全衛生、さらに引火爆発の危険といった問題を抱えている。これらの問題を解決する一つの手段として、溶媒に水および安全性の高い水溶性溶剤を用いた水性蛍光インク組成物が提案されている(特公昭5

(3) 002-188026 (P2002-188026A)

4-22336号公報)。しかるに、インク組成物中に水を含むため、従来の有機溶剤系インクに比べて、乾燥性に劣る欠点があった。

【0005】この欠点を回避するため、インクに浸透剤を添加しインクの被印字物に対する浸透速度を上げることにより、見かけ上、乾燥性を改善する提案がなされている(特開平8-239609号、特開平8-253715号などの各公報)。しかしながら、被印字物が紙のような浸透性の高いものでは効果はあるが、プラスチックフィルムなどの非浸透性のものでは効果は少ない。このため、プラスチックフィルムのような非浸透性の被印字物に対し、紫外線硬化や熱硬化を利用して乾燥性を改善する提案がなされている(特開平10-7956号公報)。しかし、この場合は、紫外線照射装置や加熱装置などの装置が必要である。

【0006】このような装置を用いなくて、非浸透性のプラスチックフィルムを基材とした郵便物などに水性蛍光インク組成物をバーコード印字し、それを分配するシステムに適用すると、搬送中に印字したバーコードが剥がれたり、擦れたりすることがある。その結果、バーコードが読み取り機で認識できなくなり、郵便物などが区分けできなくなるという問題があった。このような理由で、これまでバーコード管理による物品を分配するシステムに水性蛍光インク組成物を利用することは困難と考えられていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の事情に照らし、紫外線照射装置や加熱装置などの装置を用いずに、プラスチックフィルムなどの非浸透性の被印字物に対し、すぐれた定着性を示す、地球環境にやさしい水性蛍光インク組成物を提供すること、とくにバーコード管理による物品分配システムに適用される定着性にすぐれたインクジェットプリンタ用の水性蛍光インク組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的に対し、インクが印字されて完全に乾燥せずとも、インクの定着時間を速めるようにすればバーコード管理による物品分配システムに適用可能と考え、この考えに基づいて、地球環境にやさしい水性蛍光インク組成物中に適宜の定着付与剤を含ませて、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、プラスチックフィルム上に膜厚が1～5μmの範囲内で塗布したときの定着時間が1～15秒となるように構成したところ、プラスチックフィルムなどの非浸透性の被印字物に対して、すぐれた定着性が得られて、バーコード管理による物品分配システムにおける搬送中に印字したバーコードが剥がれたり、擦れたりすることがなく、読み取り機によるバーコードの認識が十分に可能で、郵便物などを良好に区分けできるものであることがわかった。

【0009】また、このように構成した水性蛍光インク組成物は、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径X〔μm〕のインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に印刷塗布したときの定着時間T〔秒〕が式(1)： $T \leq (X/12)$ の関係を満たして、インクジェットプリンターにて良好な定着性が得られること、さらにこの場合に、記録ドット径Y〔μm〕が式(2)： $Y \leq (X \times 14)$ の関係を満たして、バーコード印字に際してバーとバーとが重なり合っただけでバーコードの読み取りが困難となるという不具合も回避されること、とくにノズル孔径70μmのインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に記録ドット径300～980μmで印刷塗布したときの定着時間が4秒以内となり、搬送中に印字したバーコードが剥がれたり擦れたりして、読み取り不能となるという問題を一切生じず、バーコード管理による物品分配システムに非常に良好に適用できるものであることがわかった。

【0010】本発明は、以上の知見をもとにして、完成されたものである。すなわち、本発明は、蛍光色素、樹脂および水30～95重量%と水溶性溶剤70～5重量%とからなる溶媒を含有し、これにさらに定着付与剤を含ませて、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、プラスチックフィルム上に膜厚が1～5μmの範囲内で塗布したときの定着時間が1～15秒となるようにしたことを特徴とする水性蛍光インク組成物に係るものである。

【0011】また、本発明は、蛍光色素、樹脂および水30～95重量%と水溶性溶剤70～5重量%とからなる溶媒を含有し、これにさらに定着付与剤を含ませて、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径X〔μm〕のインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に印刷塗布したときの定着時間T〔秒〕が式(1)： $T \leq (X/12)$ の関係を満たすようにしたことを特徴とする水性蛍光インク組成物に係るものである。さらに、本発明は、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径X〔μm〕のインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に印刷塗布したときの記録ドット径Y〔μm〕が式(2)： $Y \leq (X \times 14)$ の関係を満たす上記構成の水性蛍光インク組成物に係るものである。

【0012】とくに、本発明は、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径70μmのインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に記録ドット径300～980μmで印刷塗布したときの定着時間が4秒以内である上記構成の水性蛍光インク組成物に係るものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の水性蛍光インク組成物は、蛍光色素、樹脂および水30～95重量%と水溶性

(4), 002-188026 (P2002-188026A)

溶剤70～5重量%とからなる溶媒を含有し、これにさらに定着付与剤を含ませて、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、プラスチックフィルム上に膜厚が1～5μmの範囲内で塗布したときの定着時間が1～15秒となる、とくに好ましくは3～10秒となるようにしたものである。定着時間が1秒より速いとインクジェットプリンタのノズルが詰まったり、15秒より遅いと印字物が区分機中で擦られて剥がれるなどの問題を生じやすい。

【0014】また、本発明の上記構成の水性蛍光インク組成物は、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径X〔μm〕のインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に印刷塗布したときの定着時間T〔秒〕が式(1)： $T \leq (X/12)$ の関係を満たすものであり、さらに記録ドット径Y〔μm〕が式(2)： $Y \leq (X \times 14)$ の関係を満たすものである。とくに、上記構成の水性蛍光インク組成物は、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、ノズル孔径70μmのインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に記録ドット径300～980μmで印刷塗布したときの定着時間が4秒以内、好ましくは3秒以内、より好ましくは2秒以内となるものである。

【0015】上記の式(1)の関係を満たさないときは、定着性が不十分となり、バーコードを印字した場合に、バーコードが剥がれたり擦れたりし、読み取りできない。上記の式(2)の関係を満たさないときは、バーコードを印字した場合に、バーとバーが重なり合いバーコードの読み取りができない。

【0016】また、上記の記録ドット径が300μmより小さいと、ドットが小さすぎてバーコードを印字した場合に、バーと認識するのが難しく、定着時間も遅くなる。980μmより大きいと、ドットが大きすぎてバーコードを印字した場合に、バーがつながり読み取りできない。前記の記録ドット径で印刷塗布したときの定着時間が4秒を超えると、定着時間が遅すぎ、搬送ロールなどとの接触によりバーコードが剥がれたり擦れたりし、読み取りができなくなる。

【0017】本発明において、上記のように構成させるための定着付与剤としては、融点が20～250℃であるものが好ましい。また、水に対する溶解性が水溶性溶剤に対する溶解性より低いものが好ましい。通常、水に対する溶解性は0.1～60重量%、水溶性溶剤に対する溶解性は0.5～80重量%である。

【0018】このような定着付与剤は、水と水溶性溶剤に対する溶解性の違いにより、定着速度を飛躍的に速くする。すなわち、上記の定着付与剤は、水と水溶性溶剤の相互作用を弱め、蛍光色素などを水溶性溶剤側に存在しやすくし、一方、蛍光色素は水溶性溶剤に比べ水への溶解性が小さいため、水溶性溶剤が一部蒸発すると、これに溶解しきれず析出ないし分離する。その結果、蛍光

色素などが被印字物に瞬時に定着し、見かけ上、乾燥性が飛躍的に向上するものと思われる。

【0019】このような定着付与剤は、インク組成物中、0.5～10重量%、好ましくは1～8重量%の割合で用いられる。0.5重量%より少ないと上記効果を十分に発揮できず、10重量%を超えると上記効果が飽和し、また粘度などのインク特性が大きく変わるおそれがあり、さらにインクジェットプリンタ用ではヘッド目詰まりを起こすおそれがあり、いずれも、好ましくない。

【0020】本発明に用いられる上記の定着付与剤は、分子内に窒素、酸素または硫黄元素のうちの少なくとも1種の元素と、水溶性の官能基とを有している環式化合物が好ましい。たとえば、ベメグライド、ベンザールフタリド、1, 2, 4-ベンゼントリカルボキシリクアンヒドライド、ベンジル、ベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾールプロピオニックアシッド、2-ベンズイミダゾールアセトニトリル、ベンゾ〔C〕シンノリン、ベンゾ-12-クラウン-4、ベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-18-クラウン-6、1, 4-ベンゾジオキサン-6-カルボキシアルデヒド、3H-1, 2-ベンゾジチオール-3-オン、2-ベンゾフランカルボキシリクアシッド、ベンゾフロキサン、2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール、2H-1, 4-ベンゾチアジン-3(4H)-オン、1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4(3H)-オン、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール-5-カルボキシリクアシッド、1H-ベンゾトリアゾール-1-1-メタノール、1-ベンゾトリアゾリル-9-フルオレニルメチルカルボネート、N-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル)ホルムアミド、2H-1, 4-ベンゾオキサジン-3(4H)-オン、ベンゾオキサゾール、2-ベンゾオキサゾリノン、2-ベンゾイルチオフエン、2-ベンジルアミノ-4-メチルピリジン、4-ベンジルアミノ-7-ニトロ-2, 1, 3-ベンゾオキサジアゾール、6-ベンジルアミノプリン、2-ベンジルアミノピリジン、(一)-2, 3, -o-ベンジリデン-L-スレイトール、1-ベンンジルイミダゾール、N-ベンジルマレイミド、(S)-(一)-4-ベンジル-1-2-オキサゾリジノン、N-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)サクシニミド、4-ベンジルオキシ-2-(1H)-ピリドン、4-ベンジルオキシ-3-ピロリン-2-オン、5-ベンジル-1H-ピロロ〔2, 3-c〕ピリジン-3-カルボキシアルデヒド、N-ベンジルフタルイミド、3, 4-ビス(アセトキシメチル)フラン、ビス〔(ベンゾ-15-クラウン-5)-15-イルメチル〕ビメライト、1, 4-ビス(5-フェニルオキサゾール-2-イル)ベンゼン、1, 2-ビス(4-ピリジル)エタン、1, 2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1, 3-ビス(3-ピリジルメチル)-2-チオウレ

(5), 002-188026 (P2002-188026A)

ア、2, 3-ビス(2-ビリジル)ピラジン、N-(2-ブロモベンジルオキシカルボニルオキシ)サクシニイミド、ブタジエンスルホン、3-カルボキシ-1, 4-ジメチル-2-ピロールアセティックアシッド、2-コウマロン、コウマリン、コウマリン-3-カルボキシリックアシッド、18-クラウン-6、ジヒドロアスコビックアシッド、3, 4-ジヒドロ-DL-アロリン、3, 5-ジアセチル-1, 4-ジヒドロ-2, 6-ジメチルビリジン、3, 5-ジアセチル-2, 6-ジメチルビリジン、1, 3-ジアセチル-2-イミダゾリジノン、2, 6-ジアセチルビリジン、(+)-ジアセチル-レ-タルトリックアンヒドライド、3, 5-ジアセチルテトラヒドロピラン-2, 4, 6-トリオン、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-24-クラウン-8、ジベンゾ-30-クラウン-10、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンスルホン、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、ジグリコリックアンヒドライド、ジヒドロ-4, 4-ジメチル-2, 3-フランジオン、5, 6-ジヒドロ-5-メチル-4H-1, 3, 5-ジチアジン、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ジビリジル、ジメチル-3, 4-フランジカルボキシレート2, 3-ジメチルマレイックアンヒドライド、エチレンジアミンテトラアセティックジアンヒドライド、フルフリルサルファイド、フリル、ホモフトリックアンヒドライド、4-ヒドロキシ-1, 3-ベンゾジオキソール-2-オン、2-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシ-1, 3-ベンゾオキサチオール-2-オン、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-ヒドロキシサクシニイミジルアセトアセテート、N-メチルサクシニイミド、N-フェニルマレイミド、フタラジン、1(2H)-フタラジオン、フタリド、ピペロナル、ピペロニルアルコール、ボペロニリックアシッド、1-ピペロニルピペラジン、セサモル、2-チオフェンアセティックアシッド、3-チオフェンマレイックアシッドなどが挙げられる。これらの中でも、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ベンゾトリアゾール、2-ベンゾオキサゾリノン、フタルイミドなどの分子内に官能基と芳香族環を含む化合物が好ましく用いられる。とくに、オキサゾール系やトリアゾール系の化合物が好ましく用いられる。

【0021】定着付与剤には、上記化合物のほか、水と水溶性溶剤に対する溶解度の差を利用できる化合物であれば、広く使用できる。たとえば、吸水性の高い化合物を使用して、定着性を向上させてもよい。吸水性の高い化合物は水を吸収し、蛍光色素を水溶性溶剤側に存在しやすくし、水溶性溶剤が一部蒸発すると、蛍光色素が溶解しきれなくなって析出し、定着性が向上する。このような化合物としては、でんぷん、ゼラチン、セルロースアラビアゴム、カゼイン、カラギーナン、フェセラ

ン、アルギン酸塩、アルギン酸プロピレングリコール、グアーガム、アラビアガム、ベクチン、プルランシクロデキストリン類、キチン、キトサン、スクロース、グルクトース、フルクトース、キシロースなどがある。

【0022】本発明において、溶媒には、危険性を低減しつつ、十分な乾燥性を得るため、水30~95重量%と水溶性溶剤70~5重量%とからなる混合物、とくに好ましくは水35~80重量%と水溶性溶剤65~20重量%とからなる混合物が用いられる。溶媒中、水の量が30重量%未満となると、インク組成物の引火点が低くなり、危険性が増すことになり、一方、95重量%を超えると、水の割合が高くなりすぎて、乾燥性が遅くなり、定着性が損なわれる。

【0023】水溶性溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンチルアルコールなどのアルコール類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレンエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類；N-メチル-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられ、これらの中から、その1種または2種以上が用いられる。

【0024】このような各種の水溶性溶剤の中でも、とくに、アルコール類、ケトン類またはエーテル類のうちの少なくとも1種を使用するのが好ましい。また、定着性を考慮すると、沸点が100℃以下であるものが好ましい。さらに、安全性を考慮すると、炭素数3以下のアルコール類、たとえば、エチルアルコールとプロピルアルコールなどが、とくに好ましく用いられる。

【0025】本発明において、蛍光色素としては、希土類元素を含む蛍光色素、すなわち、希土類元素と配位子からなる蛍光色素が好ましい。この蛍光色素の発光中心である希土類元素には、ユーロピウム、ジスプロシウム、テリビウム、ネオジウム、プセオジウム、サマリウム、サドリウム、ホルミウム、エルビウムまたはツリウムの少なくとも1種が用いられる。これらの元素によると、蛍光錯体を安定に形成することができ、また十分な発光強度を得ることができる。

(6), 002-188026 (P2002-188026A)

【0026】また、セキュリティやFA、各種カード、バーコードシステムなどへの応用を考えると、上記の希土類元素の中でも、とくにユーロピウムを使用するのが望ましい。ユーロピウムを発光中心とすると、発光は 615 ± 20 nmの赤色となる。このため、印刷されたマークは紫外線による励起によって上記長波長側の可視光を発光するため、下地の色に影響されることが少なく、シリコンフォトダイオードなどにより高感度で検出することができる。

【0027】青色または緑色の発光色素を用いると、検出性に劣ることがある。たとえば、蛍光増白剤を含浸させた白紙上に、青色に発光するマークを形成すると、下地も発光するため、発光の光量差が実質的に小さくなり、検出できないことがある。また、発光する可視光の検出に際し、光電変換素子として一般的に安価で入手が容易であるシリコンフォトダイオードを用いると、可視光の受光感度が長波長側よりも短波長側で低くなるため、青色または緑色の比較的短波長の可視光では、600 nm付近の長波長側の可視光に比べて、半分以下の感度となり、十分な検出感度が得られにくいことがある。

【0028】蛍光色素の配位子としては、テノイルトリフルオロアセトン、ナフトイルトリフルオロアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、メチルベンゾイルトリフルオロアセトン、フロイルトリフルオロアセトン、ビバロイルトリフルオロアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、フルオロアセチルアセトン、ヘプタフルオロブタノイルビバロイルメタン、8-ヒドロキノリン、8-メルカプトキノリン、リン酸トリ-*n*-ブチル、トリ-*n*-ブチルホスフィンオキシド、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド、ジ-*n*-ブチルスルホオキシド、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、ピペリジン、キノリンなどが用いられる。

【0029】また、その他の配位子として、希土類元素を分子中に取り込んで、より安定な錯体を形成することが可能な、デンドリマーやカリックスアレーなどの樹枝状化合物や包接化合物を用いてもかまわない。窒素、酸素、硫黄、磷元素などの配位部位を分子内に含む化合物であれば、とくに限定されない。上記元素を含む高分子配位子を用いてもよい。これら種々の配位子の中でも、テノイルトリフルオロアセトン、ナフトイルトリフルオロアセトンが最も好ましい。

【0030】本発明において、上記の蛍光色素は、従来公知の方法に準じて、容易に合成することができる。たとえば、テノイルトリフルオロアセトン、ナフトイルトリフルオロアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトンのような配位子を、塩化ユーロピウムのような希土類金属ハロゲン化合物と、適当な条件下で、反応させることにより、容易に合成することができる。

【0031】本発明において、樹脂としては、ビニル樹

脂、アクリル樹脂、アミノ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、セルロース系樹脂、これらの共重合体など、公知の各種の樹脂が用いられる。これらの中でも、蛍光発光の強度を高めたり、定着性を向上させるうえで、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリエーテルまたはそれらの共重合体のうちの少なくとも1種が、とくに好ましく用いられる。

【0032】本発明において、上記した蛍光色素の含有量としては、インク組成物中、通常0.1~8重量%、好ましくは0.5~5重量%であるのがよい。0.1重量%未満となると、発光強度が低下し、また8重量%を超えると、濃度消光により、発光強度がやはり低下する。また、上記した樹脂の含有量としては、インク組成物中、通常1~8重量%、好ましくは2~7重量%であるのがよい。1重量%未満となると、被印刷物への定着性が満足できなくなり、また8重量%を超えると、粘度が高くなり、印字できなくなることがある。

【0033】本発明の水性蛍光インク組成物には、上記した蛍光色素、樹脂、溶媒（水と水溶性溶剤）および定着付与剤のほかに、被印刷物としてポリスチレンフィルムなどのインクを吸収しない非吸収性物品に印刷する場合、シリコン系またはフッ素系の表面処理剤のうちの少なくとも1種を含ませるのが望ましい。水性蛍光インク組成物は表面張力が低く、上記のような非吸収性物品ではインクの濡れ性がよいので、にじみが生じやすいが、上記の表面処理剤を含ませることにより、インクの濡れ性が低下し、にじみを抑制することができる。

【0034】シリコン系の表面処理剤としては、ビックケミー社製の「BYK」や、信越化学社製、東レシリコン社製、チッソ社製および東芝シリコン社製の種々のシリコン化合物が用いられる。また、フッ素系の表面処理剤としては、旭ガラス社製の「サーフロン」、3M社製の「フロラード」、大日本インキ社製の「メガファック」などや、ダイキン社製などの種々のフッ素系化合物が用いられる。とくに、シリコン系の表面処理剤は、フッ素系の表面処理剤に比べて、安価で安全性にすぐれ、溶解性が高く、泡立ちが少ないため、好ましい。これら表面処理剤の添加量としては、多すぎると粘度などのインク特性に影響を与える場合があり、インク組成物中、0.01~2重量%とするのが好ましい。

【0035】本発明の水性蛍光インク組成物には、その他、通常のインク組成物に含まれる電荷付与剤、pH調整剤、蛍光増感剤、界面活性剤、レベリング剤、インク消泡剤、殺菌剤、酸化防止剤など、種々の添加剤を含ませてもよい。

【0036】たとえば、電荷調整剤としては、LiNO₃などのリチウム塩、KCN、KSCNなどのカリウム塩、テトラフェニルホスホニウムブロマイドなどのカチオン化合物などが挙げられる。pH調整剤としては、

(7), 002-188026 (P2002-188026A)

ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンテトラミンなどのアミン化合物のほか、アミド化合物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化物や炭酸塩などが挙げられる。蛍光増感剤としては、ホスフィンオキサイド化合物、ホスフィンサルファイド化合物、ホスフィン化合物などのリン系有機化合物、ベンゾトリアゾールなどの窒素系有機化合物などが挙げられる。

【0037】本発明の水性蛍光インク組成物は、上記の各成分を、ボールミル、遠心ミル、遊星ボールミルなどの容器駆動媒体ミル、サンドミルなど的高速回転ミル、攪拌槽型ミルなどの媒体攪拌ミルなどを使用して、あるいはディスパーなどの簡単な分散機を使用して、混合分散させることにより、調製できる。

【0038】本発明の水性蛍光インク組成物は、溶媒（水と水溶性溶剤）以外の成分が、インク組成物中、5～10重量%であるのがよい。5重量%未満では十分な発光強度や定着性が得られにくく、10重量%を超えると上記効果が飽和し、また粘度が高くなってヘッド詰まりを引き起こしやすい。粘度としては1～8cP、引火点は20℃以上であるのがよい。上記範囲外の粘度となると安定に印字できなくなり、また引火点が20℃より低いと引火性が高くなる。

【0039】本発明の水性蛍光インク組成物による印刷物は、肉眼では完全にまたは実質的に不可視であり、確認できない。発光中心の希土類にユーロピウムを用いた印刷物は、紫外光を照射すると可視光域で赤色に発光して初めて印刷を確認できる。また、発光中心の希土類にネオジウムを用いた印刷物は、赤外光で励起されて赤外

光域で発光し、専用の検出器によってのみ検出できる。これら可視発光および赤外発光の印刷物は、どちらも、通常は不可視であるため、セキュリティや、FA、各種カードなど、様々な用途に応用することができる。

【0040】とくに、本発明の水性蛍光インク組成物を用いて、バーコードを印刷すると、白黒バーコードの改良としても使用できる。従来の白黒バーコードでは、物品の外観を損ねてしまうなどの欠点があるが、それを回避することができる。また、本発明の水性蛍光インク組成物は、既述してきたとおり、定着速度が速いため、バーコード印刷し、コード管理による物品を分配するシステムに適用される高速印字に耐えうるインクジェットプリンタ用として、利用するのが最も好ましい。とりわけ、郵便物などに利用することが可能である。

【0041】本発明の水性蛍光インク組成物は、インクジェット印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、感熱転写印刷などのあらゆる印刷方式で印刷できる。これら印刷方式の中でも、とくにインクジェット印刷が好ましい。とりわけ、上述のとおり、高速印字に耐えうるコンテニウアスタタイプのインクジェットプリンタによる印刷方式が好ましく、その際、インクジェットプリンタのノズル詰まりなどを引き起こすおそれはなく、安定に吐出し、印刷することができる。

【0042】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

【0043】

実施例1

テノイルトリフルオロアセトン	12.6部
エタノール	274.0部
塩化ユーロピウム(III)6水和物	3.0部
イオン交換水	274.0部

上記の各成分をマグネチックスターラーで攪拌しながら、ジメチルエタノールアミン6.9部を滴下し、pH 6.8に調整した。その後、

樹脂：和光純薬工業社製の「ポリビニルピロリドンK3

表面処理剤：ビッケミー社製の「BYK-348」	0.2部
定着付与剤：1, 2, 3-ベンゾトリアゾール	17.0部

を加え、25℃で1時間攪拌後、ろ過し、水性蛍光インク組成物Aを得た。

【0044】実施例2

1, 2, 3-ベンゾトリアゾールに代えて、ベンゾオキサゾールを同量使用した以外は、実施例1と同様にして、水性蛍光インク組成物Bを得た。

【0045】実施例3

1, 2, 3-ベンゾトリアゾールに代えて、2-ベンゾオキサゾリノン同量を同量使用した以外は、実施例1と同様にして、水性蛍光インク組成物Cを得た。

0」 37.2部を加え、60℃で3時間攪拌後、ろ過し、蛍光液体Aを得た。さらに、この蛍光液体Aに、

【0046】実施例4

1, 2, 3-ベンゾトリアゾールに代えて、2-メルカプトベンゾオキサゾールを同量使用した以外は、実施例1と同様にして、水性蛍光インク組成物Dを得た。

【0047】実施例5

表面処理剤である「BYK-348」の使用を省いた以外は、実施例1と同様にして、水性蛍光インク組成物Eを得た。

【0048】実施例6

塩化ユーロピウム6水和物に代えて、塩化ネオジウム6水

(8) 002-188026 (P2002-188026A)

和物を同量使用した以外は、実施例1と同様にして、水性蛍光インク組成物Fを得た。 【0049】

実施例7

蛍光色素（リーデルデハーン製の「ルミックスCD332」） 5.2部
 エタノール 301.0部
 イオン交換水 247.0部
 樹脂：和光純薬工業社製の「ポリビニルピロリドンK30」 22.3部
 硝酸リチウム 1.8部
 表面処理剤：ビッケミー社製の「BYK-348」 0.2部
 定着付与剤：1, 2, 3-ベンゾトリアゾール 17.0部

上記の各成分を混合し、25℃で1時間攪拌後、ろ過し、水性蛍光インク組成物Gを得た。

【0050】比較例1

定着付与剤である1, 2, 3-ベンゾトリアゾールの使用を省いた以外は、実施例1と同様にして、水性蛍光インク組成物Hを得た。

【0051】比較例2

イオン交換水274.0部の使用を省き、エタノールの使用部数を274.0部から548.0部に変更した以外は、実施例1と同様にして、インク組成物Iを得た。

【0052】上記の実施例1～7および比較例1, 2のインク組成物A～Iについて、下記の方法により、インク定着性試験およびコード管理試験を行った。これら試験結果は、表1に示されるとおりであった。

【0053】＜インク定着性試験＞インク組成物を、No. 4ワイヤーバー（東洋精機社製）を用いて、温度25℃、湿度50%の環境下、ポリエチレンテレフタレー

トフィルム（以下、PETフィルムという）上に、乾燥後の膜厚が所定厚さ（3μmまたは3.5μm）となるように塗布して印字し、10gの分銅を載せたPETフィルムで3秒間隔で擦り、印字物が剥がれなくなるまでの時間（秒）を測定した。

【0054】＜コード管理試験＞Domino製の「インクジェットプリンターCB3」（ヘッドノズル孔径：40μm）により、セル窓付き封筒（セル窓部はポリスチレン製）のセル窓部上に印字し、0.7秒後に印字物を油性ペンキ用刷毛でこすり、コード管理を確認し、下記のように評価した。環境は、温度25℃、湿度50%であった。

○：印字物がこすれず読み取りが可能で、コード管理できる

×：印字物がこすれ読み取りが不可能で、コード管理できない

【0055】

表1

	インク定着性		コード管理
	定着時間（秒）	印字物の膜厚（μm）	
実施例1	9	3	○
実施例2	12	3.5	○
実施例3	12	3	○
実施例4	9	3.5	○
実施例5	9	3.5	○
実施例6	6	3	○
実施例7	12	3.5	○
比較例1	20	3	×
比較例2	7	3.5	○

【0056】上記の結果から明らかなように、本発明の実施例1～7の水性蛍光インク組成物A～Gによると、従来の比較例1の水性蛍光インク組成物Hでは不可能であった、バーコード管理による物品を分配するシステムにおける物品の区分けが十分に可能であり、上記システムに適用できることがわかる。

【0057】つぎに、上記の実施例1～5のインク組成物A～Eと、比較例1, 2のインク組成物H, Iについて、下記の方法により、発光試験として、インクおよび印字物の発光強度を測定した。結果は、表2に示されるとおりであった。

【0058】＜インクおよび印字物の発光強度＞365

(9) 002-188026 (P2002-188026A)

nmの励起光を照射し、615 nmの発光ピーク強度を、蛍光分光光度計（日本分光社製：「FP750」）により測定し、比較例2のインク組成物I（水を含まないエタノール溶剤系）を100とした相対値で、評価した。なお、印刷物の発光強度は、インク組成物をDom

ino製の「インクジェットプリンターCB3」（ヘッドノズル孔径：40 μ m）により普通紙（XEROX社）に印字作製したものについて、評価した。

【0059】

表2

	インクの発光強度	印字物の発光強度
実施例1	110	120
実施例2	100	110
実施例3	90	110
実施例4	100	100
実施例5	100	100
比較例1	100	120
比較例2	100	100

【0060】上記の結果から明らかなように、本発明の実施例1～5の水性蛍光インク組成物A～Eによると、インクおよび印字物の発光強度が、エタノール溶剤系の比較例2の蛍光インク組成物Iとほぼ同等ないしそれ以上であり、十分に満足できる発光強度が得られるものであることがわかる。

【0061】なお、別の発光試験により、実施例1～5の水性蛍光インク組成物A～Eとは異なる蛍光色素を使用した実施例7の水性蛍光インク組成物Gにおいても、上記とほぼ同様の良好な発光強度が得られた。さらに、蛍光色素の希土類元素としてネオジウムを使用した実施例6の水性蛍光インク組成物Fでは、810 nmの励起光を照射し、1,065 nmの発光ピーク強度を、上記同様に測定した結果、やはり十分に満足できる発光強度が得られることがわかった。

【0062】つぎに、上記の実施例1～7および比較例1, 2のインク組成物A～Iについて、下記の方法により、インクジェットプリンターによる印字物の定着時間およびドット径を測定した。結果は、表3に示されたとおりであった。

【0063】＜印字物の定着時間およびドット径＞インク組成物を、マルコーニデータシステムジャパン社製の「インクジェットプリンター170i」（ヘッドノズル孔径：70 μ m）により、セル窓付き封筒（セル窓部はポリスチレン製）のセル窓部に印字し、所定時間後、印字物をペンキ用刷毛でこすり、印字物がこすれなくなる時間を測定した。また、印字物のドット径も測定した。環境は、温度25℃、湿度50%であった。

【0064】

表3

	印字物の定着時間（秒）	印字物のドット径（mm）
実施例1	1.8	0.5
実施例2	1.8	0.5
実施例3	1.9	0.5
実施例4	1.9	0.5
実施例5	1.6	0.9
実施例6	1.8	0.5
実施例7	1.9	0.5
比較例1	6.4	0.5
比較例2	1.8	0.5

【0065】上記の結果より明らかなように、本発明の実施例1～7の水性蛍光インク組成物A～Gは、従来の

比較例1の水性蛍光インク組成物Hに比べ、すぐれた定着性を示し、エタノール溶剤系の比較例2の蛍光インク

(10) 02-188026 (P2002-188026A)

組成物Iと遜色のない結果であり、大気汚染などの公害、有機溶剤中毒などの労働安全衛生、さらに引火爆発の危険といった問題の少ない安全で環境にやさしい水性蛍光インク組成物としてその特性を十分に生かせるものであることがわかる。

【0066】また、表面処理剤を添加した実施例1～4, 6, 7の水性蛍光インク組成物A～D, F, Gは、表面処理剤を添加しなかった実施例5の水性蛍光インク組成物Eに比べ、ドット径が小さく、にじみも少ないことも確認できた。

【0067】

【発明の効果】以上のように、本発明においては、蛍光色素、樹脂および水30～95重量%と水溶性溶剤70～5重量%とからなる溶媒を含有し、これにさらに定着付与剤を含ませて、温度20～25℃、湿度40～60%の環境下、プラスチックフィルム上に膜厚が1～5μmの範囲内で塗布したときの定着時間が1～15秒とな

るようにしたことにより、紫外線照射装置や加熱装置などの装置を用いずに、プラスチックフィルムなどの非浸透性の被印字物に対し、すぐれた定着性を示す、地球環境にやさしい水性蛍光インク組成物を提供できる。

【0068】また、上記構成の組成物として、ノズル孔径X〔μm〕のインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に印刷塗布したときの定着時間T〔秒〕が式(1)： $T \leq X/12$ の関係を満たし、さらに記録ドット径Y〔μm〕が式(2)： $Y \leq (X \times 14)$ の関係を満たし、とくにノズル孔径70μmのインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルム上に記録ドット径300～980μmで印刷塗布したときの定着時間が4秒以内となるようにしたことにより、バーコード管理による物品分配システムに適用される定着性にすぐれたインクジェットプリンタ用の水性蛍光インク組成物を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA19 FC01

2H086 BA53 BA55 BA59 BA60 BA61
BA62

4J039 AD04 AD06 AD09 AD23 AE04
AE06 AE11 BA39 BC07 BC12
BC16 BC31 BC50 BC52 BC54
BC59 BE12 CA03 CA06 EA28
EA43 EA48 FA02 GA24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.